

⑤1

Int. Cl. 2:

C 07 C 31/20

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 25 01 499 A1

①1

# Offenlegungsschrift 25 01 499

②1

Aktenzeichen:

P 25 01 499.7

②2

Anmeldetag:

16. 1. 75

④3

Offenlegungstag:

22. 7. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4)

⑦1

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦2

Erfinder:

Freudenberger, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 6239 Diedenbergen;  
Wunder, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr., 6093 Flörsheim;  
Fernholz, H., Prof. Dipl.-Chem. Dr., 6239 Fischbach

Aktenzeichen:

- HOE 75/F 005

Datum:

15. Januar 1975

Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4)

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4) aus  $\gamma$ -Butyrolacton. Butandiol-(1.4) dient zur Herstellung von Polyestern.

Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4) sind bereits bekannt. Neben einer Reihe älterer Synthesen, z.B. auf Basis Acetylen-Formaldehyd oder 1.4-Dihalogenbutan, werden neuerdings auch Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4) durch Hydrierung (Hydrogenolyse) von  $\gamma$ -Butyrolacton beschrieben. Diese Verfahren führen mit zum Teil recht guten Ausbeuten zum 1.4-Butandiol. Sie haben aber den großen Nachteil, daß die hierfür im allgemeinen verwendeten Kupferoxid-Chromoxid-Katalysatoren nach Adkins durchweg sehr wasser- und extrem säureempfindlich sind. Das bedeutet, daß die zur Hydrierung eingesetzten Produkte selbst von kleinen Mengen an Wasser sowie vor allem von sauren Begleitstoffen, die bei der Herstellung von  $\gamma$ -Butyrolacton oft anfallen, unbedingt durch umständliche und unwirtschaftliche Verfahren befreit werden müssen.

Gerade in den z.B. durch die bekannte Hydrierung von Malein-anhydrid oder Maleinsäure hergestellten, wirtschaftlich interessanten  $\gamma$ -Butyrolacton-Typen finden sich nun meist noch

2

ziemlich große Mengen an Wasser und organischer Säure, insbesondere Propionsäure, Buttersäure, unumgesetzte restliche Maleinsäure und vor allem Bernsteinsäure. Dies hat zur Folge, daß die weitere Umsetzung des  $\gamma$ -Butyrolactons zum 1.4-Butandiol mit den für Esterhydrierungen - insbesondere Lactonhydrierungen - allgemein üblichen Adkins-Katalysatoren von Anfang an versagt bzw. die - im neutralen Medium bekanntermaßen gut arbeitenden Katalysatoren - bereits nach kurzen Laufzeiten irreversibel desaktiviert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von 1.4-Butandiol aus  $\gamma$ -Butyrolacton, dadurch gekennzeichnet, daß man  $\gamma$ -Butyrolacton, welches noch Wasser oder Carbonsäuren oder deren Gemische enthält, in Gegenwart von mit Wasserstoff vorbehandelten Kupferoxid-Chromoxid-Katalysatoren, hydrogenolysiert. Im allgemeinen verwendet man Kupferoxid-Chromoxid-Katalysatoren mit einem Gehalt von etwa 30 bis 50 % CuO, 30 bis 50 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rest H<sub>2</sub>O), insbesondere solche mit etwa 42 bis 48 % CuO, 42 bis 48 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rest H<sub>2</sub>O), z.B. nach Adkins.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man daher  $\gamma$ -Butyrolacton, das noch gewisse Anteile an Wasser und/oder organischen Säuren, z.B. Propionsäure, Buttersäure, Maleinsäure und insbesondere Bernsteinsäure enthält, auf einfache und wirtschaftliche Art und Weise zum Butandiol-(1.4) hydrieren, ohne daß das Wasser und vor allem die Säureanteile vor der Hydrogenolyse durch Extraktion, Destillation, Neutralisation oder Trocknung entfernt werden müssen. Es war nicht zu erwarten, daß dies in einfacher Weise dadurch erreicht werden kann, daß die üblichen Kupferoxid-Chromoxid-Hydrierkatalysatoren nach Adkins, wie sie bei Lactonhydrierungen im allgemeinen verwendet werden, vor ihrem Einsatz mit Wasserstoff behandelt werden.

Vorzugsweise werden solche Kupfer-Chromoxid-Katalysatoren eingesetzt, die zusätzlich Rhenium und/oder Mangan in elementarer

oder gebundener Form enthalten.

2501499

Die so behandelten Katalysatoren weisen überraschenderweise auch bei wiederholtem Einsatz praktisch kaum Aktivitätsverlust auf, wie dies bei normalen Kupfer-Chromoxid-Kontakten in Gegenwart von Säuren stets beobachtet und im allgemeinen durch die starke blau-grüne Eigenfarbe der Reaktionslösungen erkenntlich wird.

Ein weiterer überraschender Effekt der erfindungsgemäßen Katalysatorvorbehandlung besteht in einer deutlich besseren Abtrennbarkeit der Kontakte, z.B. beim Einsatz im diskontinuierlichen Hydrierbetrieb, gegenüber normalen, nicht vorbehandelten Adkinskatalysatoren.

Überraschenderweise erhält man beim erfindungsgemäßen Verfahren auch aus carbonsäurehaltigem  $\beta$ -Butyrolacton praktisch säurefreies 1.4-Butandiol.

Die erfindungsgemäß vorbehandelten Kupfer-Chromoxid-Katalysatoren haben den weiteren Vorteil, daß die Bildung von Tetrahydrofuran bei der Reduktion des  $\beta$ -Lactons überraschenderweise praktisch vernachlässigt werden kann. Es bildet sich Butandiol-1.4 mit sehr hohen Selektivitäten.

Überraschend ist ferner, daß die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Vorbehandlung herkömmlicher Adkins-Katalysatoren mit Wasserstoff zustandekommen. Wird doch gerade bei Flüssigphasenhydrierungen mit Adkins-Katalysatoren in der Literatur stets darauf hingewiesen, daß die reduzierte Form solcher Kupfer-Chromoxid-Katalysatoren wesentlich geringere Aktivität aufweist, als die nicht reduzierte.

Die Vorbehandlung der handelsüblichen Adkins-Katalysatoren mit Wasserstoff wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 250°C vorgenommen, beispielsweise, indem man ein Glasrohr mit dem Adkins-Katalysator füllt und Wasserstoff hindurchlei-

tet. Hierbei wird dem Wasserstoff vorteilhafterweise Stickstoff beigemischt. Das Mischungsverhältnis Wasserstoff zu Stickstoff ist in weiten Grenzen variabel. Bewährt hat sich z.B. eine Mischung von 9 Teilen Stickstoff und 1 Teil Wasserstoff. Die Dauer der Vorbehandlung liegt im allgemeinen zwischen 15 Minuten und 6 Stunden. Von Vorteil ist ferner eine Nachbehandlung der Kontakte mit Kohlendioxid, die üblicherweise so vorgenommen wird, daß man den mit Wasserstoff behandelten Kontakt im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten läßt.

Im Falle der rheniumhaltigen Katalysatoren wird einfach ein normaler Kupfer-Chromoxid-Katalysator mit einer wässrigen Lösung von Rheniumheptoxid getränkt, im Stickstoffstrom getrocknet und dann mit Wasserstoff behandelt.

Zur optimalen Gestaltung des Verfahrens wird die Hydrogenolyse des  $\gamma$ -Butyrolactons im allgemeinen bei erhöhten Drücken und Temperaturen vorgenommen.

Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 50 und 300°C. Bevorzugt ist der Bereich von 150 bis 250°C.

Der Reaktionsdruck liegt im allgemeinen zwischen 50 und 300 bar. Bevorzugt ist der Bereich von 100 bis 250 bar.

Der zur Hydrogenolyse des  $\gamma$ -Butyrolactons eingesetzte Wasserstoff wird im allgemeinen in größerem stöchiometrischen Überschuß verwendet. Nicht umgesetzter Wasserstoff kann als Kreisgas in die Reaktion zurückgeführt werden. Die Reaktion kann sowohl kontinuierlich wie auch diskontinuierlich ausgeführt werden. Der Wasserstoff kommt im allgemeinen technisch rein zum Einsatz. Beimengungen von Inertgasen, z.B. Stickstoff, stören jedoch die Reaktion nicht.

Die Katalysatoren werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen pulverförmig eingesetzt. Sie können aber auch tablettiert und/oder mit Inertmaterialien vermischt zum Einsatz gelangen. Als Inertmaterialien sind z.B. Aktivkohle,

Siliciumdioxid und auch Aluminiumoxide geeignet.

Falls Rhenium oder Mangan als Kokatalysatoren verwendet werden, liegt ihr Anteil an der Gesamtmasse der katalytisch aktiven Substanzen - d.h. ohne Träger - im allgemeinen zwischen 0.01 und 10 Gew. %.

Dabei können die Kokatalysatoren sowohl schon bei der Herstellung des Adkins-Katalysators mit eingebaut werden, wie auch erst zu einem späteren Zeitpunkt, z.B. durch rein mechanische Vermischung hinzugeführt werden.

Die Kokatalysatoren können dabei sowohl in elementarer Form, wie auch als Verbindungen, z.B. als Nitrate, Carbonate, und insbesondere Oxide vorliegen. Besonders vorteilhaft ist der Zusatz von Rhenium in elementarer Form.

Die Reaktionszeit beim erfindungsgemäßen Verfahren liegt im allgemeinen zwischen 5 Minuten und 6 Stunden. Z.B. beträgt sie etwa 3 bis 5 Stunden, wenn diskontinuierlich in Autoklaven gearbeitet wird. Pulverförmige Kontakte können nach Beendigung des Versuchs abfiltriert und erneut-ohne merkliche Aktivitätsverlust - wiederverwendet werden.

Beim kontinuierlichen Arbeiten, z.B. in der Rieselfase, werden im allgemeinen tablettierte Katalysatoren verwendet.

Bei der praktischen Ausführung der Reaktion können die bei Esterhydrierungen üblichen Lösungsmittel, wie z.B. Dioxan, Äther oder Methylcyclohexan verwendet werden. Es kann aber auch ohne Lösemittel gearbeitet werden. Der Säuregehalt des zu hydrierenden  $\gamma$ -Butyrolactons liegt im allgemeinen zwischen 0.01 und 25 %, vorzugsweise zwischen 1 und 10 %, besonders bevorzugt zwischen 2 und 8 %.

Der Wassergehalt des zu hydrierenden Gemisches beträgt im allgemeinen 0 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 10 %, besonders bevorzugt 2 bis 7 %.

2501499

Die zur Hydrierung des  $\gamma$ -Butyrolactons benötigte Katalysatormenge liegt im allgemeinen bei 0.5 bis 25 % der Lactonmenge,.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich folgende Methode bewährt:

$\gamma$ -Butyrolacton, das noch Wasser oder organische Carbonsäuren oder beides enthält, wird in einen Hochdruckautoklaven gegeben, der Katalysator zugefügt und Wasserstoff aufgepresst. Man heizt rasch auf die gewünschte Temperatur und läßt reagieren, bis keine Druckabnahme mehr registriert werden kann. Hierauf wird rasch abgekühlt, entspannt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Die vom Katalysator abgetrennte Reaktionsmischung wird fraktioniert destilliert.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des Verfahrens.

- 4 -

Beispiel 1:

2501499

Eine Lösung von 0,25 Mol (21,5 g)  $\gamma$ -Butyrolacton in 90 g Dioxan, die noch 6 g (5 %) Bernsteinsäure und 2,55 g  $H_2O$  (2,5 %) enthält, wird mit 10 g eines mit Wasserstoff vorbehandelten käuflichen Kupfer-Chromoxid-Kontaktes, der 44 bis 46 %  $CuO$ , 43 bis 46 %  $Cr_2O_3$  und 5,1 % Mangandioxid (Rest  $H_2O$ ) enthält und zusätzlich mit 1 % Rhenium in elementarer Form dotiert ist, versetzt und in einem Schüttelautoklaven bei 225°C und 170 bar Wasserstoffdruck 6 Stunden lang hydrogenolysiert.

Nach Beendigung der Reaktion erhält man 107 g eines wasserklaren Reaktionsgemisches, das außer dem Lösungsmittel Dioxan noch 19,8 % (21.2 g) Butandiol-(1.4), entsprechend 94 % Ausbeute, enthält. Bernsteinsäure kann nicht mehr nachgewiesen werden.

Beispiel 2

120 g einer Mischung, bestehend auf 18 %  $\gamma$ -Butyrolacton (0,25 Mol), 75 % Dioxan als Lösungsmittel, 5 % Bernsteinsäure und 2 % Wasser, werden mit 10 g eines käuflichen Kupfer-Chromoxid-Katalysators (44 bis 46 %  $CuO$ , 43 bis 46 %  $Cr_2O_3$  und 5,1 %  $MnO_2$  wie in Beispiel 1, jedoch ohne Rhenium), der 4 Stunden mit Wasserstoff bei 160°C behandelt worden war, versetzt und in einen Schüttelautoklaven gegeben. Man presst 170 bar Wasserstoff auf, heizt rasch auf 225 bis 230°C und erhält nach 3-stündiger Reaktionszeit 102 g einer klaren, schwach grauen Reaktionslösung.

Die Lösung enthält neben 15 % Butandiol-(1.4) noch 2,9 % unumgesetztes  $\gamma$ -Lacton und ca. 0,8 % Bernsteinsäure. Die Ausbeute an Butandiol beträgt ca. 70 % d.Th.

609830/0845



2501499

#### Vergleichsbeispiel

120 g einer Lösung wie in Beispiel 1 werden mit 10 g eines käuflichen, nicht vorbehandelten, Kupfer-Chromoxid-Kontaktes (Zusammensetzung wie in Beispiel 2) hydrogenolysiert, wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhält 105 g einer leicht trüben, blaugrünen Reaktionslösung, die nur 9 % an Butandiol (44 % d.Th.) enthält.

#### Beispiel 3

11,8 g des in Beispiel 1 benutzten, abfiltrierten, noch leicht feuchten Katalysators, werden erneut mit 120 g Reaktionslösung wie in Beispiel 1 beschrieben zur Hydrogenolyse eingesetzt.

Man erhält 106 g einer klaren Lösung, die 19,6 % Butandiol, entsprechend ca. 93 % d.Th., enthält.

#### Beispiel 4

Eine Mischung aus 86 g  $\gamma$ -Butyrolacton (1 Mol) und 3,6 g Bernsteinsäure wird mit 4,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen mit Wasserstoff vorbehandelten Kupfer-Chrom-Manganoxid-Rhenium-Kontaktes versetzt und in einen 0,5 l Magnethubrührautoklaven gegeben. Man preßt 120 bar Wasserstoff auf, heizt rasch auf 220°C und läßt 4 Stunden reagieren.

Nach Beendigung der Reaktion und Abtrennung des Katalysators durch Filtration erhält man 90,5 g einer klaren Reaktionslösung, die 96 % (86 g) Butandiol enthält. Bernsteinsäure kann nicht mehr nachgewiesen werden.

609830/0845

Beispiel 5

120 g der in Beispiel 1 aufgeführten Mischung, die aber statt 5 % Bernsteinsäure jetzt 4,5 % Bernsteinsäure und 0,5 % Maleinsäure enthält, werden mit 5 g eines käuflichen Kupfer-Chromoxid-Kontaktes (Metallanteil 33 bis 34 % Cu, 29 bis 30 % Cr, Rest oxidischer Sauerstoff und etwas  $H_2O$ ) der mit 1.5 % Rhenium in elementarer Form dotiert und mit Wasserstoff vorbehandelt wurde, unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen hydrogenolysiert. Nach 2,5 stündiger Reaktionszeit erhält man 103 g einer klaren Reaktionslösung, die 20,9 g Butandiol-(1.4) enthält.

Freie organische Säure kann nach Beendigung der Reaktion nicht mehr nachgewiesen werden.

2501499

HOE 75/F 005

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1.4-Butandiol aus  $\gamma$ -Butyrolacton, dadurch gekennzeichnet, daß man  $\gamma$ -Butyrolacton, welches noch Wasser oder Carbonsäuren oder deren Gemische enthält, in Gegenwart von mit Wasserstoff vorbehandelten Kupfer-Chromoxid-Katalysatoren hydrogenolysiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich Mangan oder Rhenium oder deren Gemische in elementarer oder gebundener Form als Kokatalysatoren enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Kokatalysatoren an der Gesamtmasse der katalytisch aktiven Substanzen zwischen 0,01 und 10 Gew.% liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Mangan- oder Rheniumverbindungen die Nitrate, Carbonate oder Oxide oder deren Gemische eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Wasserstoffdrücken von 50 bis 300 bar durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen von 50 bis 300°C durchgeführt wird.

609830/0845

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**